

GLASS COMPOSITION FOR GLAZING AGENT

Patent Number: JP11106234
Publication date: 1999-04-20
Inventor(s): HIKATA HAJIME
Applicant(s): NIPPON ELECTRIC GLASS CO LTD
Requested Patent: JP11106234
Application Number: JP19970284685 19970930
Priority Number(s):
IPC Classification: C03C8/02
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a glass composition used for a glazing agent, not containing a lead component, capable of being sintered at ≤ 1000 deg.C and having high insulation resistance.

SOLUTION: This glass composition for a glazing agent comprises 30-70 mol.% of SiO_2 , 1-55 mol.% of B_2O_3 , 10-50 mol.% of ZnO , 0-30 mol.% of BaO , 0-30 mol.% of CaO , 0-30 mol.% of SrO , 0-30 mol.% of MgO , 11-50 mol.% of $\text{ZnO}+\text{BaO}+\text{CaO}+\text{SrO}+\text{MgO}$, 0-6 mol.% of Li_2O , 0-3.8 mol.% of Na_2O , 0-8 mol.% of K_2O , 1-10 mol.% of $\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$, 0-10 mol.% of Al_2O_3 , 0-10 mol.% of TiO_2 , 0-6 mol.% of ZrO_2 , and 0-15 mol.% of F_2 , and contains two or more kinds of oxides selected from Li_2O , Na_2O and K_2O in an one component/ other component molar ratio of 1/(1-3).

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-106234

(43)公開日 平成11年(1999)4月20日

(51)Int.Cl.⁴

C 0 3 C 8/02

識別記号

F I

C 0 3 C 8/02

審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全 5 頁)

(21)出願番号

特願平9-284685

(22)出願日

平成9年(1997)9月30日

(71)出願人 000232243

日本電気硝子株式会社

滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号

(72)発明者 日方 元

滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号 日本電
気硝子株式会社内

(54)【発明の名称】 釉薬用ガラス組成物

(57)【要約】

【課題】 鉛成分を含有せず、1000℃以下で焼成でき、しかも高い絶縁抵抗を有する釉薬用ガラス組成物を提供する。

【解決手段】 モル%表示でSiO₂ 30~70%、B₂O₃ 1~55%、ZnO 10~50%、BaO 0~30%、CaO 0~30%、SrO 0~30%、MgO 0~30%、ZnO+BaO+CaO+SrO+MgO 11~50%、Li₂O 0~6%、Na₂O 0~3.8%、K₂O 0~8%、Li₂O+Na₂O+K₂O 1~10%、Al₂O₃ 0~10%、TiO₂ 0~10%、ZrO₂ 0~6%、F₂ 0~15%からなり、Li₂O、Na₂O及びK₂Oから選ばれる2種以上を含有し、そのうちの一成分の含有量を1としたときに他の各成分の含有量がモル比で1~3の範囲にあることを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 モル%表示で SiO_2 30～70%、 B_2O_3 1～55%、 ZnO 10～50%、 BaO 0～30%、 CaO 0～30%、 SrO 0～30%、 MgO 0～30%、 $\text{ZnO}+\text{BaO}+\text{CaO}+\text{SrO}+\text{MgO}$ 11～50%、 Li_2O 0～6%、 Na_2O 0～3.8%、 K_2O 0～8%、 $\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ 1～10%、 Al_2O_3 0～10%、 TiO_2 0～10%、 ZrO_2 0～6%、 F_2 0～15%からなり、 Li_2O 、 Na_2O 及び K_2O から選ばれる2種以上を含有し、そのうちの1成分の含有量を1としたときに他の各成分の含有量がモル比で1～3の範囲にあることを特徴とする釉薬用ガラス組成物。

【請求項2】 ガラス転移点が550℃以下であることを特徴とする請求項1の釉薬用ガラス組成物。

【請求項3】 アルミナの釉薬として用いられることを特徴とする請求項1又は2の釉薬用ガラス組成物。

【請求項4】 点火プラグ用アルミナ罫子の釉薬として用いられることを特徴とする請求項3の釉薬用ガラス組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、釉薬用ガラス組成物に関し、より具体的には点火プラグ用アルミナ罫子に用いられる高絶縁性の釉薬用ガラス組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】罫子は、汚れによる絶縁抵抗の劣化防止のために、表面に釉薬が施される。特に点火プラグ用罫子には、より高い絶縁性を有し、またプラグ構成材料の耐熱限界以下の温度（1000℃以下、好ましくは900℃以下）で焼成できる釉薬が施される。従来、このような点火プラグ用罫子の釉薬には、高絶縁性で低融点の鉛ホウケイ酸系ガラス粉末が用いられている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】近年、環境汚染防止の観点から、鉛を製造物中から削減することが要求されており、点火プラグ用罫子に用いられる釉薬にも非鉛化が求められている。そこでホウケイ酸ガラスやアルカリ亜鉛ホウケイ酸ガラスで代替することが検討されたが、ホウケイ酸ガラスでは転移点が高く、1000℃以下の温度で施釉することが困難である。またアルカリ亜鉛ホウケイ酸ガラスでは1000℃以下で施釉できるものの、絶縁抵抗が低いという問題がある。

【0004】本発明の目的は、鉛成分を含有せず、1000℃以下で施釉でき、しかも高い絶縁抵抗を有する釉薬用ガラス組成物を提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明の釉薬用ガラス組

成物は、モル%表示で SiO_2 30～70%、 B_2O_3 1～55%、 ZnO 10～50%、 BaO 0～30%、 CaO 0～30%、 SrO 0～30%、 MgO 0～30%、 $\text{ZnO}+\text{BaO}+\text{CaO}+\text{SrO}+\text{MgO}$ 11～50%、 Li_2O 0～6%、 Na_2O 0～3.8%、 K_2O 0～8%、 $\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ 1～10%、 Al_2O_3 0～10%、 TiO_2 0～10%、 ZrO_2 0～6%、 F_2 0～15%からなり、 Li_2O 、 Na_2O 及び K_2O から選ばれる2種以上を含有し、そのうちの1成分の含有量を1としたときに他の各成分の含有量がモル比で1～3の範囲にあることを特徴とする。

【0006】

【作用】本発明の釉薬用ガラス組成物は、550℃以下の転移点を有するため、1000℃以下の温度で焼成可能である。また Na_2O の含有量を3.8%以下に制限するとともに、 Li_2O 、 Na_2O 及び K_2O から選ばれる2種以上のアルカリ成分を特定の割合で含有するために、高い絶縁抵抗を得ることができる。

【0007】以下、本発明の釉薬用ガラス組成物において、組成範囲を上記のように限定した理由を述べる。

【0008】 SiO_2 は主たるガラス形成成分であり、その含有量は30～70%、好ましくは30～55%である。 SiO_2 が30%より少なくなるとガラスが不安定になって結晶性となり、十分に流動する前に著しく結晶が析出して流動性が悪くなり、均質に施釉できなくなる。一方、55%より多くなると、ガラス転移点が上昇する傾向が現れ、70%より多くなるとガラス転移点が550℃より高くなり、1000℃以下の温度で施釉できなくなる。

【0009】 B_2O_3 はガラス形成成分であり、その含有量は1～55%、好ましくは3～40%、さらに好ましくは3～18%である。 B_2O_3 が3%より少なくなるとガラスの安定性が低下して結晶が析出し易くなり、1%よりも少なくなると成型時に結晶が析出して失透現象が起こり好ましくない。一方、40%を越えるとガラスの耐水性が低下し、微粉砕時に粉砕媒体である水に溶け出し易くなる傾向が現れ、55%を越えると水への溶け出しが極端に多くなり、所望の特性が得られなくなる。

【0010】 ZnO は主成分の一つであり、その含有量は10～50%、好ましくは10～30%である。 ZnO が10%より少なくなるとガラスが不安定になり、結晶が析出し易くなって失透現象が起こり、外観上や施釉性の点で好ましくない。一方、 ZnO が30%より多い場合もガラスの安定性が低下して結晶が析出する傾向が現れ、50%を越えると著しく結晶が析出して失透現象が起こり好ましくない。

【0011】 BaO 、 CaO 、 SrO 、 MgO はフラックスとして働きガラスの熔融を助ける成分であり、その

含有量はそれぞれ0~30%、好ましくはそれぞれ0~25%である。これら各成分が25%より多くなるとガラスの安定性が低下して焼成時に結晶が析出する傾向が現れ、30%を越えると著しく結晶が析出して失透現象が発生するので好ましくない。

【0012】またZnO、BaO、CaO、SrO及びMgOは含量で11~50%、好ましくは11~45%含有する。これらの含量が11%より少なくなるとガラスの粘性が高くなってガラス転移点が550℃より高くなる。一方、45%より多くなるとガラスの安定性が低下する傾向が現れ、50%を越えるとガラスが十分に流動する前に結晶化して失透現象が起こる。

【0013】Li₂O、Na₂O及びK₂Oはガラスを低融点化させる成分であり、その含有量はLi₂Oが0~6%、好ましくは0~4%であり、Na₂Oが0~3.8%、好ましくは0~3.5%であり、K₂Oが0~8%、好ましくは0~4%である。各成分がその上限値より多いと絶縁抵抗が低下する。

【0014】また本発明においてはこれらアルカリ金属酸化物の2種以上を含量で1~10%、好ましくは2~8%含有する。アルカリ金属酸化物の含量が2%より少なくなるとガラスが硬くなる傾向が現れ、1%より少なくなるとガラスの転移点が550℃より高くなる。一方、8%より多くなるとガラスの絶縁抵抗が低下する傾向が現れ、10%を越えると十分な絶縁抵抗が得られなくなる。

【0015】さらに本発明においては、上記したアルカリ金属酸化物成分のうちの一成分の含有量を1としたときに他の各成分の含有量がモル比で1~3（好ましくは1.5、さらに好ましくは1~1.2）の範囲にあることが重要である。この比が1.2より大きくなると絶縁抵抗が下がる傾向が現れ、1.5を越えると十分な絶縁抵抗が得られなくなる。

【0016】Al₂O₃とTiO₂はガラスの耐水性を改善してアルカリ溶出量を低下させることにより、絶縁特性を向上させる成分であり、その含有量は何れも0~10%、好ましくは0~6%である。各成分が6%を越えるとガラスの粘性が高くなる傾向が現れ、10%を越えるとガラスの転移点が550℃より高くなる。

【0017】ZrO₂はガラスの耐水性や耐薬品性を改善してアルカリ溶出量を低下させることにより、絶縁特性を向上させる成分であり、その含有量は0~6%、好ましくは0~5%である。ZrO₂が5%を越えるとガラスの粘性が高くなる傾向が現れ、6%を越えるとガラスの転移点が550℃より高くなる。

【0018】F₂はガラスの粘性を下げるために添加する成分であり、その含有量は0~15%、好ましくは0~6%である。F₂が6%より多くなるとガラスの安定性が低下し、15%を越えるとガラスが十分に流動する前に結晶化して失透現象が起こる。

【0019】次に本発明の釉薬用ガラス組成物を用いて施釉する方法を述べる。

【0020】まず、所望の組成を有するガラス粉末を含むスラリーを用意する。ガラス粉末は、平均粒径が2~20μm程度になるように、ボールミルにて粗粉砕した後、水を加えて湿式粉砕することが望ましい。なお湿式粉砕する際に、ホウ酸、ホウ酸塩、シランカップリング剤、界面活性剤等を添加しておく、スラリーのゲル化を防止することができる。なおスラリーの粘性を変化させるために、有機バインダーを添加してもよい。

【0021】このようにして用意したスラリーを、例えばブラグ用アルミナ罫子等の被施釉物の表面に塗布する。塗布の方法には、ディッピング、刷毛塗り等種々の方法が採用できる。

【0022】続いてスラリーが塗布された被施釉物を乾燥させた後、1000℃以下の温度で焼成することにより、本発明の釉薬用ガラス組成物を被施釉物に施釉することができる。

【0023】

【実施例】以下、実施例に基づいて本発明の釉薬用ガラス組成物を説明する。

【0024】表1及び表2は、本発明の実施例（試料No. 1~8）及び比較例（試料No. 9）である。また試料No. 10は鉛ホウケイ酸系ガラスを用いた従来例を示している。

【0025】

【表1】

試料No.		1	2	3	4	5
ガラス組成	SiO ₂	40.0	35.1	33.8	41.0	50.0
	B ₂ O ₃	17.5	38.2	17.2	13.0	3.0
	ZnO	22.5	12.1	28.3	15.0	13.0
	BaO	5.0	5.2	—	20.0	19.0
	CaO	—	—	3.7	6.0	10.0
	SrO	6.0	2.0	10.0	—	—
	MgO	—	—	—	—	—
	Li ₂ O	2.3	1.0	—	1.5	1.5
	Na ₂ O	2.7	—	2.1	1.5	1.5
	K ₂ O	2.5	1.2	1.9	1.5	1.5
	Al ₂ O ₃	1.0	5.2	—	0.5	0.5
	TiO ₂	0.5	—	—	—	—
	ZrO ₂	—	—	2.0	—	—
	F ₂	—	—	1.0	—	—
	PbO	—	—	—	—	—
膜の外観		良	良	良	良	良
ガラス転移点 (°C)		470	480	470	520	530
絶縁抵抗 logΩ		9.9	9.3	9.0	9.9	9.9
体積抵抗 logΩ						
250°C		11.4	12.0	11.9	11.7	11.8
350°C		9.0	9.9	10.0	9.4	9.7

【0026】

【表2】

試料No.		6	7	8	9	10
ガラス組成	SiO ₂	54.0	54.0	54.6	42.0	44.0
	B ₂ O ₃	17.8	5.0	11.5	15.0	14.2
	ZnO	12.7	13.0	15.3	10.0	1.8
	BaO	—	6.0	7.0	5.0	2.1
	CaO	1.9	4.0	5.6	10.0	0.4
	SrO	—	2.0	—	—	—
	MgO	—	2.0	—	3.0	—
	Li ₂ O	1.2	4.0	2.0	—	—
	Na ₂ O	1.2	—	2.0	6.0	0.5
	K ₂ O	1.2	4.0	2.0	1.0	1.0
	Al ₂ O ₃	—	—	—	—	—
	TiO ₂	4.0	1.0	—	—	—
	ZrO ₂	—	5.0	—	5.0	—
	F ₂	6.0	—	—	3.0	—
	PbO	—	—	—	—	36.0
膜の外観		良	良	良	良	良
ガラス転移点 (°C)		500	460	500	530	480
絶縁抵抗 logΩ		9.0	8.9	8.9	7.8	8.8
体積抵抗 logΩ						
250°C		11.8	11.2	11.2	10.3	11.3
350°C		9.5	8.8	8.6	8.0	8.6

【0027】試料No. 1～9は次のようにして調製した。

【0028】まず表の組成となるように、純珪石、ホウ酸、酸化亜鉛、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭酸ストロンチウム、炭酸マグネシウム、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、水酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化ジルコニウム、フッ化珪素を混合し、白金坩堝に入れて1350℃で1時間溶融した。また試料No. 10は、純珪石、ホウ酸、酸化亜鉛、炭酸バリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、光鉛丹を混合し、白金坩堝に入れて1000℃で1時間溶融した。

【0029】次いで溶融ガラスを成形し、ボールミルにて粉碎した後、ガラス3重量部に対して水1重量部を添加し、さらにアニオン系界面活性剤を加えて湿式粉碎し、平均粒径2 μ mのガラス粉末を含むスラリーを得た。続いてスラリー中に50×10×0.8mmの大きさのアルミナ板をディッピングして塗布し、120℃で30分間乾燥させた後、900℃で3分間焼成して、厚さ0.2mmのガラス膜を形成した。

【0030】得られた試料について、焼成後の膜の外観、ガラス転移点、絶縁抵抗及び体積抵抗を評価した。結果を各表に示す。

【0031】表から明らかなように、本発明の実施例であるNo. 1～8の各試料は、膜の外観が良好であった。またガラス転移点が530℃以下、絶縁抵抗が8 $\times 10^9 \sim 9.9 \times 10^9$ 、体積抵抗が250℃で11.2～12.

0、350℃で8.6～10.0であり、従来のガラスと同等以上の高い絶縁抵抗性を有していた。一方、比較例である試料No. 9は、絶縁抵抗が7.8、体積抵抗が250℃で10.3、350℃で8.0であり、絶縁抵抗性が劣っていた。

【0032】なお膜の外観は、アルミナ板表面に釉薬が均一に施釉されているかどうかを目視で観察した。ガラス転移点はディラトメーターによって測定した。絶縁抵抗は、ガラス膜が形成されたアルミナ板の両端に5mm幅の電極を形成し、絶縁耐圧測定機にて測定した。体積抵抗は、ガラスをキャストリングして円盤状に加工した後、ガード付き電極を形成し、メガオームメーターにて250℃及び350℃の雰囲気温度で測定した。値は対数表示である。

【0033】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の釉薬用ガラス組成物は、鉛成分を含有しないため、環境を汚染することがない。また1000℃以下で焼成でき、しかも従来品と同等以上の高い絶縁抵抗を有するため、特に点火プラグ用アルミナ罫子の釉薬として好適である。

【0034】またプラグ用途以外にも、例えば高温釉薬の代替品として使用すれば、比較的低い温度で焼成できるために省エネルギー化することが可能である。